

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-020773

出 願 人

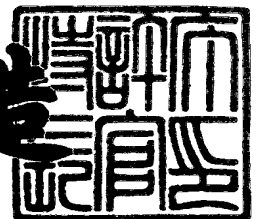
Applicant (s):

信越化学工業株式会社

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3071907

【書類名】 特許願

【整理番号】 P119125

【提出日】 平成12年 1月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

 【氏名】 萬徳 伸康

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

 【氏名】 阿部 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

 【氏名】 牧川 新二

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100102532

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 好宮 幹夫

 【電話番号】 03-3844-4501

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 043247

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506287

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法及びこの方法で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも多孔質ガラス母材にフッ素を含む雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法において、

前記焼結熱処理は、フッ素ガス含有量が 0.1～10%のガス雰囲気下で、多孔質ガラス母材が加熱源を通過する速度を 5～10mm/min として行うことを特徴とするフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の方法で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、YAG レーザ等のハイパワーな光を伝送するレーザガイドに用いられるハイパワーレーザ用レーザガイドファイバを製造する方法およびこの方法で製造されたハイパワーレーザ用レーザガイドファイバに関する。

【0002】

【従来の技術】

大出力 YAG レーザ光の伝送に用いられる石英ガラスファイバには、図 1 に示すように、屈折率分布（プロファイル）形状の違う、SI (Step Index) 型（図 1 (a)）、GI (Graded Index) 型（図 1 (b)）の 2 種類がある。SI 型では、屈折率がコアとクラッドの境界でステップ状に急激に変化しており、レーザ光はコア・クラッド界面を全反射しながら伝搬する。これに対し、GI 型では、プロファイルが連続的であるため、レーザ光は連続的な屈折率によりコア中心軸の周りを蛇行しながら伝搬する。

【0003】

このような伝搬形態の違いはファイバ伝送後のビーム強度分布に大きな影響を与え、GI 型では入射光の強度分布が比較的保存されるため、図 2 に示すように

、伝搬後のビームは中心部の強度分布がS I型の2倍程度になる。このようなビーム強度分布の違いにより、G I型ではS I型と比べて優れた切断特性が得られる。

また、G I型は溶接においてもより深い溶け込みが得られる。例えば、難加工材であるアルミニウム合金の場合には、さらにパワー密度の影響が大きく、S I型では全く溶けないような条件でも、パワー密度の高いG I型を用いると深い溶け込みが得られる。このように、G I型は、特性上優れているため、近年、需要が非常に高まっている。

【0 0 0 4】

しかしながら、G I型はS I型に比べてそのプロファイルを制御して製造することが難しく、製造に時間がかかり、生産性が低いことが欠点であった。さらに、一般にG I型はコア材料にG eを添加しているため、耐光強度が純石英のS I型より低いと言われており、ハイパワーY A Gレーザには強度劣化という問題があった。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、多孔質ガラス母材にフッ素を含むガス雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法において、焼結熱処理条件を適切に制御し、確実に所望のG I型の屈折率分布を持つ石英ガラスファイバを製造することができるフッ素ドーブ石英ガラス母材の製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の請求項1に記載した発明は、少なくとも多孔質ガラス母材にフッ素を含む雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法において、前記焼結熱処理は、フッ素ガス含有量が0 . 1 ~ 1 0 %のガス雰囲気下で、多孔質ガラス母材が加熱源を通過する速度を5 ~ 1 0 mm / m i nとして行うことを特徴とするフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法である。

【0007】

このように多孔質ガラス母材にフッ素を含む雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法において、フッ素ガス含有量が0.1～10%のガス雰囲気下で、多孔質ガラス母材が加熱源を通過する速度を5～10mm/minとして行うことにより、GI型もしくは擬似GI型のプロファイルを確実に持つフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造することができる。

【0008】

そして、請求項2に記載したように、本発明の方法で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材は、確実に所望のGI型のプロファイルを持つフッ素ドーブ石英ガラス母材となるため、これを線引きして諸特性に極めて優れた石英ガラスファイバを得ることができる。

【0009】

以下、本発明をさらに詳述するが本発明はこれに限定されるものではない。

本発明者等は、多孔質ガラス母材にフッ素を含むガス雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造する方法において、確実に所望のGI型のプロファイルを持つフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造することができる焼結熱処理条件を見出し、諸条件を精査して本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

まず、多孔質ガラス母材の屈折率分布を決定する条件について本発明者らが実験・調査を行ったところ、焼結熱処理において、フッ素を含むガス雰囲気下のフッ素ガス含有量を0.1～10%とし、且つ、多孔質ガラス母材が加熱炉内の加熱源を通過する速度を5～10mm/minとすることがよいことが判った。この含有量0.1～10%は、従来のフッ素ガス含有量より少なく、この速度5～10mm/minは、従来の製造方法における速度の1.5倍以上の速度である。

【0011】

この速度範囲内で、多孔質ガラス母材をヒータ等の加熱源を通過させることにより、ガス雰囲気中のフッ素は、多孔質ガラス母材の外周には多くドーブされる

が、中心には多くドーブされる前にガラス化を行うことができ、中心にまでドーブされにくいことが判った。

そこで、この速度においてフッ素を含むガス雰囲気下でフッ素ガス含有量を 0.1～10%とすることにより、多孔質ガラス母材の中心にはフッ素がほとんどドーブされず、外周にはフッ素がドーブされるようにすることができることが判った。

【0012】

たとえ、この速度範囲内の速度であっても、フッ素含有量が 0.1～10%の範囲より多ければ、フッ素がドーブされ過ぎ、またこの範囲より少なければ、フッ素がほとんどドーブされず、所望の G I 型のプロファイルを持つフッ素ドーブ石英ガラス母材が得られないことも判った。

【0013】

すなわち、これらの条件、焼結熱処理をフッ素ガス含有量が 0.1～10%のガス雰囲気下で、且つ、多孔質ガラス母材が加熱源を通過する速度を 5～10 mm/min として行うことで、多孔質ガラス母材中に屈折率分布が G I 型になるようにフッ素を過不足なくドーブすることが可能になった。従って、これにより確実に所望の G I 型のプロファイルを持つフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造することができることを見出し、フッ素ドーブ石英ガラス母材の製造歩留りを向上させることができた。

本発明は、以上の技術的思想に基づき、諸条件を精査して、完成に至ったものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について添付した図面に基づき説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

本発明の製造方法は、例えば図 3 (a)、(b) に示した方法でフッ素ドーブ石英ガラス母材の製造を行い、その際に本発明の製造方法の条件で行えばよい。

【0015】

本発明のフッ素ドーブ石英ガラス母材の製造方法においては、図 3 (a) に示

すように、特にVAD法等を好適に用いることができる。まず、ガラススート4を堆積させ、多孔質ガラス母材1を作製する。具体的には、ガラス原料ガス、可燃性ガス、及び助燃性ガスを供給し、コアを形成して多孔質ガラス母材1を得る。

【0016】

その際、バーナ5にはガラス原料ガスとして SiCl_4 等のハロゲン化珪素化合物だけを流し、堆積させる。

また、ガラス原料ガスをキャリアガスと共に供給してもよい。キャリアガスとしては、 Ar 、 N_2 等の不活性ガス等および O_2 ガス等の助燃性ガスが挙げられる。可燃性ガス及び助燃性ガスとしては、それぞれ例えば H_2 ガス及び O_2 ガス等が挙げられる。

【0017】

上記バーナ5の酸水素火炎中にてガラス原料を加水分解することによりガラススート4を生成する。すなわち、可燃性ガスと助燃性ガスにより酸水素火炎が形成され、この火炎中にハロゲン化珪素等のガラス原料ガスを導入することによりガラス原料ガスが加水分解され、酸化珪素（即ちガラススート）を生成する。このようにして、純粋シリカからなるコアスート3ができる。

【0018】

その後、図3（b）に示すように、必要に応じて、塩素ガス等の脱水作用のあるガス雰囲気を含む加熱炉2内で脱水処理を行うが、この脱水処理は省略しても構わない。また、以下の焼結熱処理のガス雰囲気塩素ガス等を使用して、脱水処理を焼結熱処理と同時に行ってもよい。

【0019】

そして、加熱炉2内にフッ素を含むガス雰囲気流し、フッ素ガス含有量を0.1～10%（容量%）とし、多孔質ガラス母材1が加熱源6を通過する速度を5～10mm/minとして、多孔質ガラス母材1に焼結熱処理を行い、透明ガラス化する。フッ素を含むガス雰囲気としては、例えば SiF_4 、 SF_6 、フレオン等と、 He 等の不活性ガスの混合ガス雰囲気等が挙げられる。

【0020】

この速度 $5 \sim 10 \text{ mm/min}$ の範囲内で、多孔質ガラス母材 1 をヒータ等の加熱源 6 を通過させることにより、ガス雰囲気中のフッ素は、多孔質ガラス母材の外周には多くドーブされるが、中心には多くドーブされる前にガラス化を行うことができ、中心にまでドーブされにくくなる。そして、この速度においてフッ素を含むガス雰囲気下でフッ素ガス含有量を $0.1 \sim 10\%$ とすることにより、多孔質ガラス母材の中心にはフッ素がほとんどドーブされず、外周にはフッ素がドーブされるようにすることができる。

このようにして焼結熱処理を行うことにより、多孔質ガラス母材 1 は適度にフッ素がドーブされ、確実に所望の G I 型のプロファイルを持つフッ素ドーブ石英ガラス母材が得られる。

【0021】

【実施例】

次に本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例 1）

図 3 に示す方法でフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。まず、VAD 法により多孔質ガラス母材 1 を作製した（図 3（a））。回転している石英棒の下方から酸水素炎とともに原料ガラスを吹き付けて上方に引き上げ多孔質ガラス母材 1 を形成した。この段階ではガラス化は行わず、この多孔質ガラス母材 1 を加熱炉 2 内で脱水を行った（図 3（b））。

【0022】

次に、図 3（b）に示すように、加熱炉 2 内に流量 4.9 L/min でヘリウムガスと、流量 0.1 L/min でフッ素ガス（ SiF_4 ）をそれぞれ流し（混合ガス雰囲気下のフッ素ガス含有量は 2% ）、多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度を 7.0 mm/min として、多孔質ガラス母材 1 に適度にフッ素がドーブされ、焼結熱処理を施して焼結させ、透明ガラス化した。

【0023】

製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図 4 に示した。図 4 に示すように、このフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイ

ルは確実に G I 型のプロファイルになっていることが判る。

【 0 0 2 4 】

(実施例 2)

混合ガス雰囲気のガス流量をヘリウムガス 4. 7 L / m i n と、フッ素ガス (SiF_4) 0. 3 L / m i n でそれぞれを流し (混合ガス雰囲気下のフッ素ガス含有量は 6 %)、焼結熱処理を行った以外は実施例 1 と同様にしてフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。

【 0 0 2 5 】

(比較例 1)

混合ガス雰囲気のガス流量をヘリウムガス 3. 2 5 L / m i n と、フッ素ガス (SiF_4) 1. 7 5 L / m i n でそれぞれを流し (混合ガス雰囲気下のフッ素ガス含有量は 3 5 %)、焼結熱処理を行った以外は実施例 1 と同様にしてフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図 5 に示した。

図 5 に示すように、このフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルは、多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度が速いが、フッ素ガス含有量が多すぎるため、全体的にフッ素がドーブされて低い屈折率となり、G I 型の屈折率のプロファイルになっていないことが判る。

【 0 0 2 6 】

(比較例 2)

多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度を 1. 0 m m / m i n として、焼結熱処理を行った以外は実施例 1 と同様にしてフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルを図 6 に示した。

図 6 に示すように、このフッ素ドーブ石英ガラス母材の屈折率のプロファイルは、フッ素ガス含有量は適度であるが、多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度が遅すぎたため、中心にまでフッ素がドーブされて低い屈折率となり、G I 型の屈折率のプロファイルになっていないことが判る。

【 0 0 2 7 】

(比較例 3)

多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度を 1.0 mm/min として、焼結熱処理を行った以外は実施例 2 と同様にしてフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。

【0028】

(比較例 4～6)

混合ガス雰囲気下のフッ素ガス (SiF_4) 含有量を 1.6%、2.0%、及び 6.0% とし、多孔質ガラス母材 1 が加熱炉 2 の加熱源 6 を通過する速度を 3.0 mm/min とし、焼結熱処理を行った以外は実施例 1 と同様にしてフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造した。

実施例 1、2、及び比較例 1～6 の結果を表 1 に示した。

【0029】

【表 1】

		フッ素ガス 含有量 (%)	加熱源を通過する速度 (mm/min)	屈折率プロファイル の良否
実施例	1	2.0	7.0	○
	2	6.0	7.0	○
比較例	1	35.0	7.0	×
	2	2.0	1.0	×
	3	6.0	1.0	×
	4	1.6	3.0	×
	5	2.0	3.0	×
	6	6.0	3.0	×

【0030】

表 1 から明らかなように、実施例 1、2 の場合、焼結熱処理がフッ素ガス含有量 0.1～10% のガス雰囲気下で、且つ、多孔質ガラス母材の加熱源を通過する速度 $5 \sim 10 \text{ mm/min}$ で行うことで、所望の GI 型の屈折率分布を有するフッ素ドーブ石英ガラス母材を製造することができた。

これに対し、比較例 1～6 の場合、フッ素ガス含有量及び加熱源を通過する速

度が上記条件を同時に満たさなかったため、G I 型の屈折率分布を有するフッ素ドーピング石英ガラス母材を製造することができなかった。

【 0 0 3 1 】

尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【 0 0 3 2 】

例えば、本発明の方法を実施するにあたっては、本発明はこれに限定されるものではなく、上記実施形態において、脱水処理を焼結熱処理の前に行ったが、脱水処理を焼結熱処理と同時に進めてもよく、必要がなければ脱水処理を省略しても構わない。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

以上説明したように、少なくとも多孔質ガラス母材にフッ素を含むガス雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーピング石英ガラス母材を製造する方法において、上記焼結熱処理の条件を適切に決定したことにより、レーザガイド用光ファイバとして最適な、G I 型もしくは擬似 G I 型の所望のプロファイルを実際に持つフッ素ドーピング石英ガラス母材を製造することができる。従って、G I 型のフッ素ドーピング石英ガラス母材の製造における歩留り等を大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

S I 型及び G I 型ファイバの屈折率分布（プロファイル）を示した図である。

(a) S I 型ファイバ、(b) G I 型ファイバ

【図 2】

S I 型及び G I 型ファイバのビーム強度分布を示した図である。

(a) S I 型ファイバ、(b) G I 型ファイバ

【図 3】

(a) (b) は、V A D 法を利用して、G I 型ファイバ母材を製造する方法を

示した図である。

【図 4】

実施例 1 で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材のプロファイルを示した図である。

【図 5】

比較例 1 で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材のプロファイルを示した図である。

【図 6】

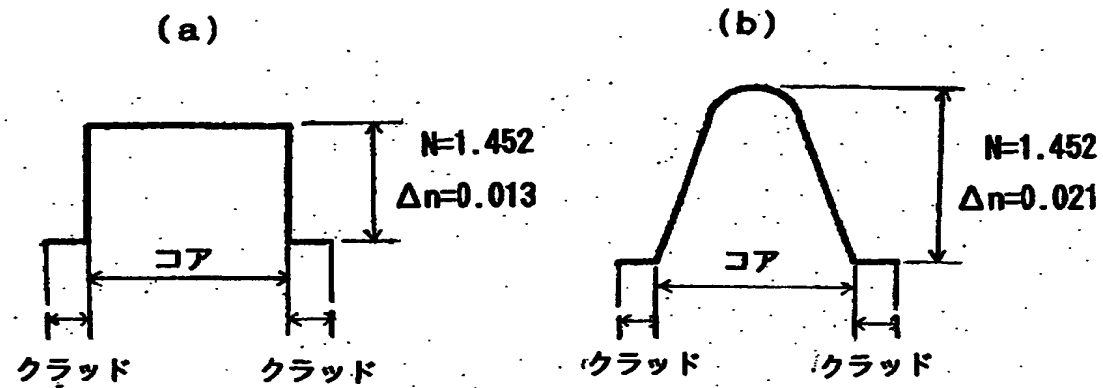
比較例 2 で製造されたフッ素ドーブ石英ガラス母材のプロファイルを示した図である。

【符号の説明】

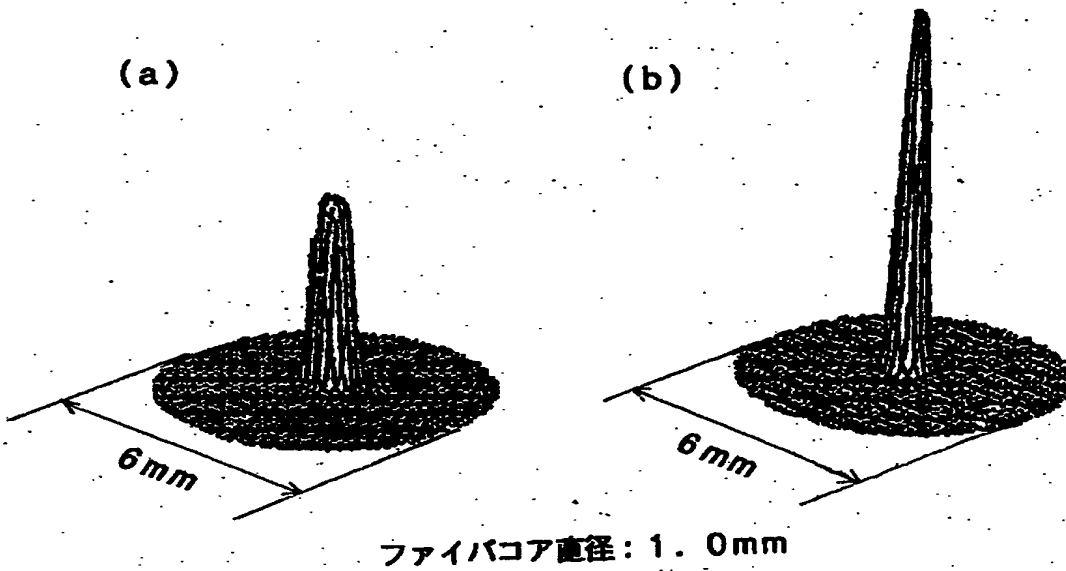
1 …多孔質ガラス母材、 2 …加熱炉、 3 …コアスート、 4 …ガラススート
、
5 …バーナ、 6 …加熱源。

【書類名】 図面

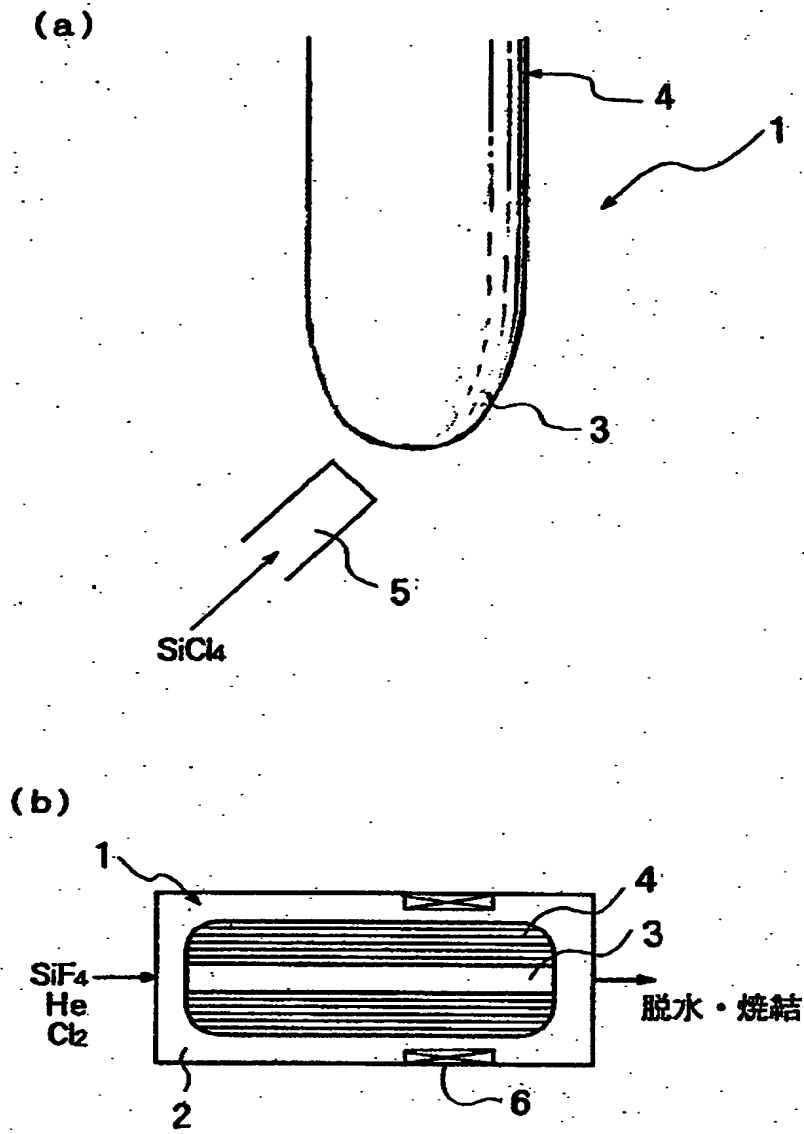
【図 1】



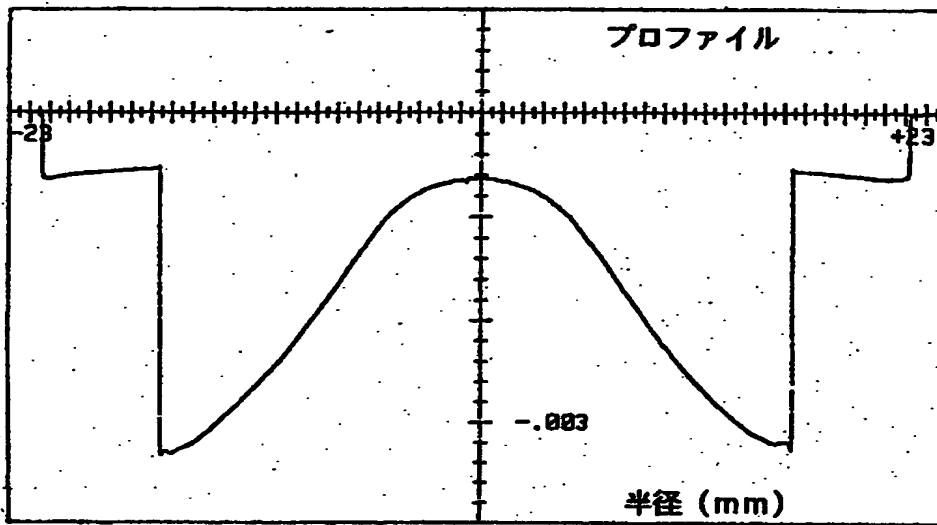
【図 2】



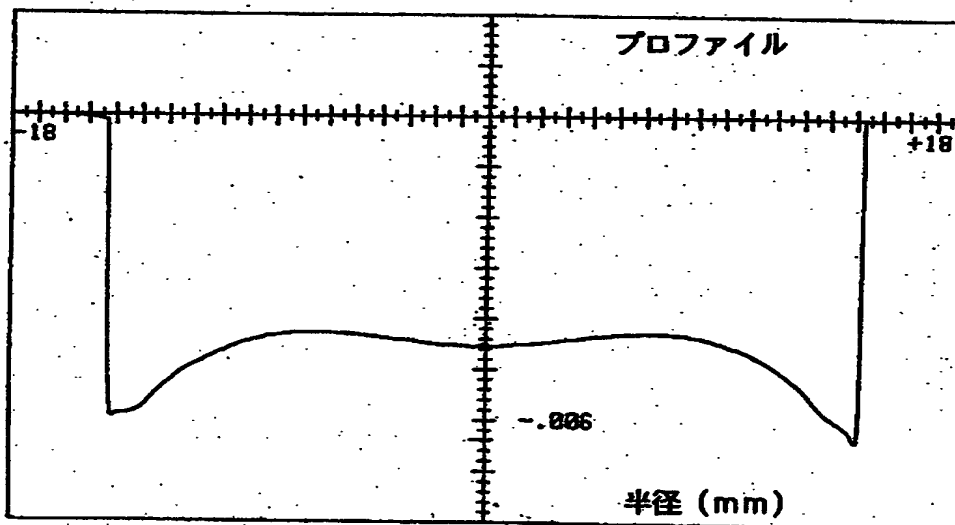
【図 3】



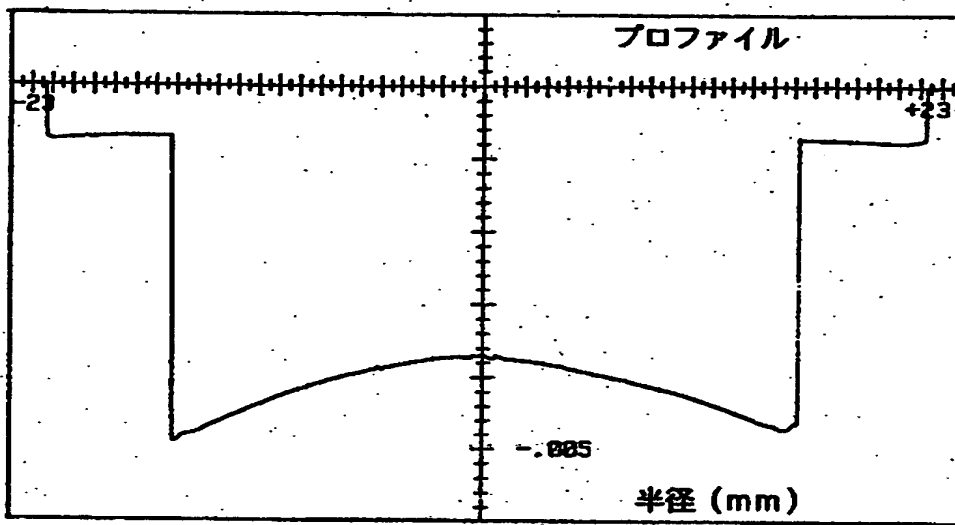
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 確実に G I 型の所望のプロファイルを持つ石英ガラスファイバを製造することができるフッ素ドーピング石英ガラス母材の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも多孔質ガラス母材にフッ素を含む雰囲気下で焼結熱処理を施してフッ素ドーピング石英ガラス母材を製造する方法において、前記焼結熱処理は、フッ素ガス含有量が 0.1～10%のガス雰囲気下で、多孔質ガラス母材が加熱源を通過する速度を 5～10mm/min として行うことを特徴とするフッ素ドーピング石英ガラス母材を製造する方法、及びこの方法で製造されたフッ素ドーピング石英ガラス母材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社